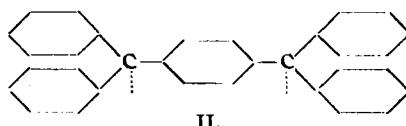
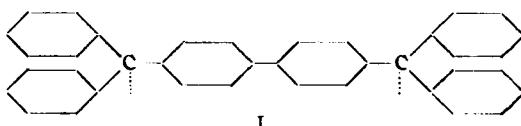


18. Georg-Maria Schwab und Nino Agliardi: Einwirkung von organischen Radikalen auf *p*-Wasserstoff. II. Mitteil.: Zur Frage nach der Natur der Biradikale.

[Aus d. Abteil. für Anorgan., Physik. u. Katalyt. Chemie d. Instituts für Chemie u. Landwirtschaft „Nikolaos Kanellopoulos“, Piräus.]

(Eingegangen am 14. Dezember 1939.)

Echte Biradikale, d. h. solche, die den zwei Bohrschen Magnetonen entsprechenden Paramagnetismus zeigen, sind nach E. Müller¹⁾ nur solche Stoffe, bei denen ein Ausweichen in eine chinoide Struktur nicht möglich ist, so das Kuhnsche²⁾ Porphyrindin bei hohen Temperaturen³⁾ sowie der Schlenk-sche⁴⁾ Kohlenwasserstoff (*m,m'*-Biphenylen-bis-diphenylmethyl) bis zu 6%⁵⁾. Die entsprechende *p,p'*-Verbindung dagegen (I), der Tschitschibabin-sche⁶⁾ Kohlenwasserstoff, ist diamagnetisch und enthält, ebenso wie das einfacher gebaute diamagnetische Tetraphenyl-*p*-xylylen (II), höchstens innerhalb der Fehlergrenze von 2% die freie Radikalform.



In diesen Stoffen liegen demnach sicher nicht zwei unabhängige Elektronen-spins vor. E. Müller selbst lässt es aber offen, ob nicht in *p*-Biradikalen oder wenigstens in einer ihrer mesometen Grenzanordnungen⁷⁾ die beiden unpaaren Elektronen, obgleich räumlich getrennt, ihren Spin in einer neuen Weise absättigen können⁸⁾. Vielleicht stehe hiermit auch das in solchen Verbindungen stets gefundene paramagnetische Inkrement von $\Delta_\gamma \approx 40 \cdot 10^{-6}$ (entsprechend 2% Biradikal) in Zusammenhang. Die Annahme eines solchen spinkompen-sierten Radikals käme den chemischen Erfahrungen entgegen. Nach G. Wittig⁹⁾¹⁰⁾ reagiert nämlich eine ganze Reihe derartiger Körper mit zunehmendem

¹⁾ B. **69**, 2164 [1936]; Ztschr. Elektrochem. **45**, 593 [1939]; s. a. E. Hückel, Ztschr. physik. Chem. (B) **34**, 339 [1936].

²⁾ R. Kuhn, Naturwiss. **22**, 808 [1934].

³⁾ E. Müller u. I. Müller-Rudloff, A. **521**, 81 [1936].

⁴⁾ W. Schlenk, B. **48**, 723 [1915].

⁵⁾ E. Müller u. I. Müller-Rudloff, A. **517**, 134 [1935].

⁶⁾ Tschitschibabin, B. **40**, 1810 [1907].

⁷⁾ E. Müller, Ztschr. Elektrochem. **45**, 593 [1939]; Naturwiss. **25**, 545 [1937].

⁸⁾ E. Müller u. Bunge, B. **69**, 2169 [1936]; E. Müller u. Janke, Ztschr. Elektrochem. **45**, 381 [1939].

⁹⁾ G. Wittig u. A. Klein, B. **69**, 2087 [1936].

¹⁰⁾ G. Wittig u. Wiemer, A. **483**, 144 [1930].

Abstand der beiden freien Valenzen immer radikalartiger, so daß er¹¹⁾ zur Annahme einer Valenztautomerie zwischen chinoider und biradikalischer Form geführt wird.

Bei den angeführten Suszeptibilitätsmessungen wird das Verhalten der Gesamt molekel im äußeren Felde untersucht. Vielleicht ist es nun denkbar, daß eine Biradikalform der Art existiert, daß die Spins nach außen hin magnetisch kompensiert erscheinen, die einzelnen Valenzstellen aber doch noch als solche vorliegen („entkoppelte π -Elektronen antiparallelen Spins“¹²⁾). Der eine von uns hat gemeinsam mit E. Agallidis¹²⁾ gefunden, daß unter dem Einfluß des jede freie Valenzstelle (unpaares Elektron) umgebenden inhomogenen Magnetfelds *p*-Wasserstoff in Gleichgewichts-Wasserstoff mit derselben Geschwindigkeit umgelagert wird, wie von paramagnetischen Gasmolekülen oder Ionen gleichen magnetischen Moments. Diese Parawasserstoff-Methode, die gewissermaßen die einzelnen Valenzstellen abtastet, könnte also ein anderes Ergebnis liefern, als die über die Gesamt molekel mittelnde magnetische Messung. Wenn dies eintritt, wäre damit auch den chemischen Forderungen Genüge geschehen, ohne daß ein Widerspruch zu den magnetischen Befunden vorliegt.

Aus diesen Überlegungen heraus sind wir gern der Anregung von Herrn Wittig gefolgt, in unserer Parawasserstoff-Apparatur das Tetraphenyl-*p*-xylylen sowie das *p*-*p'*-Biphenylen-bis-diphenylmethyl (Tschitschibabin) zu messen, nachdem Herr Kollege Wittig uns freundlicherweise mit dem Dibromid bzw. Dichlorid dieser Radikale versehen hatte.

Die Apparatur unterschied sich nur in einigen unwesentlichen Verbesserungen von der 1. c. beschriebenen. Insbesondere mußte an Stelle der dort abgebildeten Schliff-Flasche zur Enthalogenierung ein Schliffkolben mit als Rückflußkühler nach Dimroth ausgebildetem Hals verwandt werden, da das Tetraphenyl-*p*-xylylen-dibromid nach Angabe von Wittig nur in der Wärme mit Silber vollkommen reagierte.

Es wurden 2.6543 g = 4.68 mMol (Mol.-Gew. = 568) Tetraphenyl-*p*-xylylen-dibromid (Schmp. 272—273.5°) in 80 ccm Benzol mit dem 3-fachen Überschuß „molekularen“ Silbers 4 Std. am Rückflußkühler in Wasserstoffatmosphäre gekocht, die orangefarbige Lösung bis auf einen geringen Rest durch die Eintauchnutsche in die Birne filtriert und diese abgeschmolzen, wie 1. c. beschrieben.

Ebenso wurden 5.541 g = 9.99 mMol (Mol.-Gew. = 555) Tschitschibabin-Dichlorid (Schmp. 218.5—219.5°; 12.6% Cl = 98.7% d. Th.) in 100 ccm Benzol mit dem 3-fachen Überschuß „molekularen“ Silbers 36 Std. bei 30° unter Wasserstoff behandelt und die prächtig violette Lösung wie oben filtriert.

Die Lösungen wurden dann in der 1. c. beschriebenen Weise mit *p*-Wasserstoff enthaltendem Wasserstoff geschüttelt und die *p*-Wasserstoff-Konzentration vorher, nachher und in der Gleichgewichtsmischung in der beschriebenen Weise gemessen. Die Konzentration des freiemachten Tetraphenyl-xylylens wurde nicht ermittelt, da es, wie sich zeigen wird, keine das reine Lösungsmittel überbietende Umwandlung des *p*-Wasserstoffs hervorbrachte. Die Konzentration des Tschitschibabinschen Kohlenwasserstoffs bestimmten wir

¹¹⁾ G. Wittig, B. **69**, 471 [1936].

¹²⁾ G.-M. Schwab u. E. Agallidis, Ztschr. physik. Chem. B **41**, 59 [1938].

wieder nach dem Versuch durch Messung des Volumens aufgenommenen Sauerstoffs unter der Annahme, daß das entstehende Peroxyd ein Atom O je freie Valenz enthält.

Es bildete sich ein schwerlösliches Peroxyd, das unter Zersetzung bei 170° schmolz und aus saurer alkoholhaltiger Kaliumjodidlösung¹³⁾ langsam Jod abschied. Durch Abfiltrieren konnte etwa die Hälfte der dem Sauerstoffverbrauch entsprechenden Menge gewonnen werden, während die andere, in Lösung gebliebene Hälfte sich durch einen auf 85° herabgesetzten und von Gasentwicklung begleiteten Schmelzpunkt des restlichen Dichlorids anzeigen. Die Lösung wurde zu kirschroter Farbe aufgehellt, enthielt also nach Tschitschibabin¹⁴⁾ vermutlich Spuren einer Molekülverbindung unzersetzten Dichlorids mit Silberchlorid.

Die Ergebnisse sind in folgender Tafel enthalten. Als Meßresultate werden wieder nur die Widerstandsunterschiede des Meßdrahts in relativem Maß gegenüber seinem Widerstand im Gleichgewichtswasserstoff Δw , bzw., für den Versuchsanfang Δw_0 aufgeführt. Jeder Wert ist dabei das Mittel von 2—3 unabhängigen Probeentnahmen; die Fehlergrenze ist ± 1 Ohm.

Substanz	Vers. Nr.	Zeit t Stdn.	Δw	Δw_0	$k = \frac{1}{t} \lg \frac{\Delta w}{\Delta w_0}$ Std. ⁻¹ × 10 ²	O_2 abs. 27.5° 764.6 mm	$v_{\text{Flüss.}}$	v_{Birne}	$ac + b \times 10^2$	$\frac{m \text{ Mol}}{c \text{ l Birad.}}$	c_{KW}	% Radikal	
Tetraphenyl-p-xylylen	1	70	31.5	42.3	0.184	—	74	186	3.75	0 ± 0.1	~60	<0.2	
	2	189	17.5	42.6	0.204	—	72	186	4.34				
<i>p,p'</i> -Biphenylen- bis-diphenyl-methyl	1	24	29.8	51.9	1.00	39.5	98	186	12.52	12.43	1.59	16.45	9.7
	2	48	17.7	52.8	0.986	—	—	—	12.34				

Aus der Konstanten I. Ordnung für den Gesamtwaterstoff k wird die Konstante für den gelösten Wasserstoff $ac + b$ berechnet nach:

$$k = (ac + b) \frac{\beta \cdot v_{\text{Flüss.}}}{v_{\text{Birne}} - (1 - \beta)v_{\text{Flüss.}}},$$

wo $\beta = 0.078$ die Löslichkeit von Wasserstoff in Benzol bei 27° bedeutet¹⁵⁾ und b die Konstante der spontanen Umwandlung in Benzol, $b = 4.16 \times 10^{-2}$ Std.⁻¹ (l. c.). Mit der Umwandlungskonstanten je freie Valenz $a/2 = 2.6$ Stdn.⁻¹ l¹ mMol⁻¹ erhält man so die unter c verzeichneten Konzentrationen an Biradikal. Andrererseits haben wir aus der Sauerstoffaufnahme die unter c_{KW} verzeichnete Konzentration an Kohlenwasserstoff gefunden (für Tetraphenyl-p-xylylen wurde sie (s. o.) nur aus der Einwaage und dem Filtrierverlust abgeschätzt; der Tschitschibabinsche Kohlenwasserstoff hat sich übrigens in 4 Stdn. in der Kälte nur zu 16% Ausbeute gebildet).

Wir finden also, daß für Tetraphenyl-p-xylylen die Umwandlung ($ac + b = 4.05 \times 10^{-2}$) gleich der Umwandlung $b = 4.16 \times 10^{-2}$ des reinen Lösungsmittels ist, daß also keine Biradikalform vorliegt. Angesichts der großen Einwaage dieser Substanz können wir sogar die obere Grenze des möglichen Radikalanteils von 2%⁵⁾ auf 0.2% herabdrücken.

¹³⁾ Vergl. Houben-Weyl, III. Aufl., Bd. III, 391; Leipzig 1930.

¹⁴⁾ Tschitschibabin, B. 40, 1812 [1907].

¹⁵⁾ Landolt-Börnstein, II. Erg.-Bd., 483.

Im Gegensatz dazu bewirkt das *p-p'*-Biphenylen-bis-diphenylmethyl, das ebenfalls bis auf 2% diamagnetisch ist, eine ganz eindeutige Parawasserstoff-Umwandlung, die einem Gehalt an Biradikal von 10% entspricht.

Dieser Befund bedeutet, von der chemischen Seite gesehen, eine direkte Bestätigung der von Wittig vermuteten Zunahme des Biradikalcharakters bei Zunahme der räumlichen Entfernung der freien Valenzen. Vom physikalischen Standpunkt aus bedeutet er aber für das Biphenylderivat das Vorliegen von 10% einer (mesomeren oder tautomeren) Form, in der die freien Valenzen zwar Parawasserstoff umwandeln, aber nicht zum Paramagnetismus der Gesamt molek el beitragen. Die Aussagen der magnetischen und der Parawasserstoff-Methode sind also hier verschieden, und wenn sich das bestätigt, will es uns scheinen, als ob die letztere eine adäquate Definition des Radikalbegriffs liefern kann.
